

## 炭素系固体触媒を用いた様々なアミノ酸の脱カルボキシ化

(高知大\*・東北大\*\*) ○三金<sup>みかね</sup> 樹生<sup>たつき</sup>\*・今村<sup>いまむら</sup> 和也<sup>かずや</sup>\*・渡邊<sup>わたなべ</sup> 賢<sup>まさる</sup>\*\*・恩田<sup>おんだ</sup> 歩武<sup>あゆむ</sup>\*

## 1. 緒言

バイオマス資源の中で、タンパク質、及びアミノ酸は、分子内にアミノ基を有し、含窒素化合物などの化学品の原料として期待される。しかし、それらの複雑な分子構造や熱変性等の特徴のために、触媒変換の研究例は多くない。

De Vos らは、アミノ酸から1級アミンへの脱カルボキシ化に対し、不飽和カルボニルを持つ有機化合物（イソホロンやシクロヘキセノンなど）が均一系触媒として有効に働くことを示した。<sup>1)</sup> 当研究室では、アラニンからエチルアミンへの脱カルボキシ化において、活性炭触媒が有効に働くことを見出した<sup>2)</sup>。また、活性炭の表面含酸素官能基の量と触媒活性に相関性がみられたこと、カルボキシ基を有するイオン交換樹脂は低活性だったことから、活性サイトは中性に近い表面含酸素官能基であると考えられた。おそらく、その触媒作用メカニズムは上述のイソホロンと同様に Figure 1 のような反応機構であると推測される。<sup>2)</sup>そこで本研究では、アラニン以外のアミノ酸に対する活性炭触媒の触媒特性の解明を目的とし、各アミノ酸に対する吸着特性と触媒活性の関係を調べた。

## 2. 実験

活性炭粉末 (Wako) を反応に用いた。アラニン、フェニルアラニン、メチオニンの触媒変換を水熱条件下で行った。典型的には、耐圧ガラス製バイアルに、触媒 10 mg, アミノ酸 1% 水溶液 3 mL を導入し、密閉し、攪拌付きアルミブロックバスで所定の温度、時間で反応した。生成物分析は、HPLC (UV+RI), GC, GC-MS, TOC を用いて実施した。

## 3. 結果と考察

活性炭触媒を用いて反応温度 150 °C, 反応時間 12 時間におけるアラニン、フェニルアラニン、メチオニンの変換を行った。その結果を Table 1 に示す。触媒なしでは、いずれも対応するアミンを生成しなかった。活性炭触媒を用いた場合、アラニンでは転化率 36% でエチルアミンが収率 15%,

フェニルアラニンでは転化率 44% でフェネチルアミンが収率 0.2%, メチオニンでは転化率 60% で3-メチルチオプロピルアミンが収率 3.8% で生成した。一方、いずれの反応でも反応後の TOC 値が 100% より低下しており、低収率の原因の1つとして、基質もしくは生成したアミンの吸着であることが考えられる。

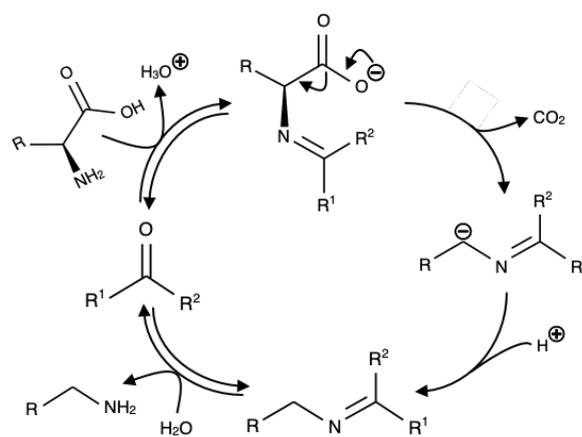


Figure 1 Possible reaction mechanism for formation of amines from amino acids<sup>1)</sup>

Table 1 Decarboxylation of amino acids over activated-carbon catalyst.

Substrate	Conversion / %	Amine Yield / mol-%	TOC / %
Alanine	36	15	85
Methionine	60	3.8	65
Phenylalanine	44	0.2	49

Reaction conditions: 150 °C, 1 % amino acids aqueous solution 3 mL, AC 10 mg, 12 h, aluminum block bath heating.

- 1) Claes, L., Janssen, M., De Vos, D. E. *ChemCatChem*, 11, 4297–4306 (2019).
- 2) 三金樹生, 春木祥, 今村和也, 渡辺賢, 恩田歩武, 第 126 回触媒討論会 (2020); 同, 第 128 回触媒討論会 (2021).